

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

AA

(11)Publication number : 07-315926

(43)Date of publication of application : 05.12.1995

(51)Int.Cl.

C04B 35/49
H01L 41/187

(21)Application number : 06-133750

(71)Applicant : NGK SPARK PLUG CO LTD

(22)Date of filing : 23.05.1994

(72)Inventor : TAKASE MASAKI
OZEKI HIROBUMI**(54) PIEZOELECTRIC PORCELAIN COMPOSITION FOR CERAMIC FILTER DEVICE EXCELLENT IN MOISTURE RESISTANCE****(57)Abstract:**

PURPOSE: To obtain a piezoelectric porcelain compsn. using a compsn. different from that of PZT as a base, having high K_r and having low Q_m even at high humidity.

CONSTITUTION: A basic compsn. represented by the general formula, $xPb(Mg_{3/1} Nb_{2/3})O_3-yPbTiO_3$ (where $0.05 \leq x \leq 0.50$, $0.25 \leq y \leq 0.50$ and $0 \leq z \leq 0.625$) is prepd. and NiO is incorporated into the basic compsn. by >0 to 5wt.%.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 05.09.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 25.03.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-315926

(43) 公開日 平成7年(1995)12月5日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 35/49				
H 0 1 L 41/187				
			C 0 4 B 35/ 49	Q
			H 0 1 L 41/ 18	1 0 1 F
			審査請求 未請求 請求項の数3	FD (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願平6-133750	(71) 出願人	000004547 日本特殊陶業株式会社 愛知県名古屋市長区瑞穂区高辻町14番18号
(22) 出願日	平成6年(1994)5月23日	(72) 発明者	高瀬 雅紀 愛知県名古屋市長区瑞穂区高辻町14番18号 日 本特殊陶業株式会社内
		(72) 発明者	尾関 博文 愛知県名古屋市長区瑞穂区高辻町14番18号 日 本特殊陶業株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 矢野 正行

(54) 【発明の名称】 耐湿性に優れたセラミックフィルタ素子用圧電磁器組成物

(57) 【要約】

【目的】 P Z T とは異なる組成を基本とし、K_rが高く且つ高湿度下でもQ_mが小さいセラミックフィルタ素子用圧電磁器組成物を提供する。

【構成】 一般式が $xPb(Mg_{1-y}Nb_{y})O_3 - yPbTiO_3 - zPbZrO_3$ で示され、 $0.05 \leq x \leq 0.50$ 、 $0.25 \leq y \leq 0.50$ 、 $0 \leq z \leq 0.625$ からなる基本組成物に対して、NiOを5重量%以下(ただし0を除く)含有することを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式が $x\text{Pb}(\text{Mg}_{1-x}\text{Nb}_{1-x})\text{O}_3 - y\text{PbTiO}_3 - z\text{PbZrO}_3$ で示され、 $0.05 \leq x \leq 0.50$ 、 $0.25 \leq y \leq 0.50$ 、 $0 \leq z \leq 0.625$ からなる基本組成物に対して、NiOを5重量%以下（ただし0を除く）含有することを特徴とする耐湿性に優れたセラミックフィルタ素子用圧電磁器組成物。ただし、一般式中、 x 、 y 及び z は、 $x + y + z = 1$ を充足する数である。

【請求項2】 フィルタがラダーフィルタである請求項1に記載の耐湿性に優れたセラミックフィルタ素子用圧電磁器組成物。

【請求項3】 $x = 0.375$ 、 $y = 0.375$ 、 $z = 0.250$ からなる第一の組成と、 $x = 0.250$ 、 $y = 0.375$ 、 $z = 0.375$ からなる第二の組成とで挟まれる相転移境界線上であって、第一の組成に近い組成物を並列共振子、第二の組成に近い他の組成物を直列共振子とする請求項2に記載の耐湿性に優れたセラミックフィルタ素子用圧電磁器組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、耐湿性に優れたセラミックフィルタ素子用圧電磁器組成物に関する。この圧電磁器組成物は、セルラー用超薄型フィルタ、ページャ用薄型フィルタなどのように、中間周波数が455kHzであるラダーフィルタに好適に利用され得る。

【0002】

【従来の技術】この種の圧電磁器組成物としては、位相歪が小さく、かつ誘電率 ϵ_r と径方向電気機械結合係数 K_r ができるだけ高く、更に耐湿負荷試験に対する機械的品質係数 Q_m 及びその変化率ができるだけ小さいものが望まれている。これらの要望のいくつかを達成する目的で相転移境界線（MPB）近傍の組成を有するチタン酸ジルコン酸鉛 $\text{Pb}(\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x})\text{O}_3$ （以下、PZTと略記する。ただし、 $x = 0.4 \sim 0.6$ である。）を基本組成とし、種々の添加物によって各々の特性を微調整しようとする提案がなされている。

【0003】例えば、特開平5-9072号公報には、酸化クロムと酸化鉛の反応生成物の内、 Pb_2CrO_3 よりも Pb_3CrO_6 の多いPZT組成物とすることにより耐湿性を向上させたセラミックフィルタ素子用圧電磁器組成物が記載されている。また、特開平5-148016号公報には、PZTのPb原子の一部をBa等で置換してMPBよりも正方晶系強誘電体相側の領域を基本組成とし、これにSb等のソフト化剤及びCo等のハード化剤を微量添加することにより、 K_r を大きく且つ高温での K_r の劣化率を小さくしたセラミックフィルタ素子用圧電磁器組成物が記載されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、特開平5-9

072号公報に記載のものは、 K_r についての検討がなされていない。また、特開平5-148016号公報に記載のものは、耐湿性の検討がなされていない。更にいずれもPZTを基本組成としているので、圧電特性に関してPZTを越えるものではない。

【0005】この発明の目的は、PZTとは異なる組成を基本とし、 K_r が高く且つ高湿度下でも Q_m が小さいセラミックフィルタ素子用圧電磁器組成物を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】その目的を達成するために、この発明のセラミックフィルタ素子用圧電磁器組成物は、一般式が $x\text{Pb}(\text{Mg}_{1-x}\text{Nb}_{1-x})\text{O}_3 - y\text{PbTiO}_3 - z\text{PbZrO}_3$ で示され、 $0.05 \leq x \leq 0.50$ 、 $0.25 \leq y \leq 0.50$ 、 $0 \leq z \leq 0.625$ からなる基本組成物に対して、NiOを5重量%以下（ただし0を除く）含有することを特徴とする。ただし、一般式中、 x 、 y 及び z は、 $x + y + z = 1$ を充足する数である。

20 【0007】

【作用】上記基本組成物は、 Q_m が低く、 K_r が高い。しかもMPB上で ϵ_r が変化するので、例えばラダーフィルタにおいて並列用、直列用等その用途に応じて基本組成を変えることにより適当な ϵ_r を選択することができる。そして、この基本組成物にNiOを所定量添加すると、 Q_m を下げながら ϵ_r と K_r を向上させ、更に Q_m の耐湿特性も向上させることができる。尚、本発明の一般式中、 x 、 y 、 z をそれぞれ上記の特定範囲に限定した理由は次の通りである。

30 【0008】即ち、 x が0.05に満たないと焼結性が悪く、0.50を越えると高いTcが得られない。また、 y が0.25に満たないと高いTcが得られず、0.50を越えると高い ϵ_r 、 K_r が得られない。更に z はゼロでも実用上問題ないが、0.625を越えると高いTcが得られない。更にこれら基本組成に添加するNiOは、その添加量が増えるに従いTcが低下するので最大5重量%までとした。

【0009】

【実施例】

40 -実施例1-

本例は、基本組成の範囲を確定するとともに、この発明の圧電磁器組成物の製造方法とNiOの添加効果を例示するものである。

【0010】【基本組成の確定及び製造方法】純度99.3%の酸化鉛 PbO 、純度99.4%の酸化マグネシウム MgO 、純度99.5%の酸化ニオブ Nb_2O_5 、純度98.5%の酸化チタン TiO_2 及び純度99.0%の酸化ジルコニウム ZrO_2 を表1及び図1に示す組成No. 1~13の組成に対応する調台割合でそれぞれ調台し、アルミナ玉石とともに振動ミルにて乾式混合粉

砕し、混合物を850℃で2時間仮焼した後、ポット回転機にてアルミナ玉石のほかイオン交換水、有機質結合剤等とともに90rpmで23時間湿式混合することによってスラリーを得た。なお、図1中、Tは強誘電正方晶(ferroelectric tetragonal)、Rは強誘電菱面体晶(ferroelectric rhombohedral)、PCは強誘電擬立方晶(ferroelectric pseudocubic)の省略記号である。

〔0011〕スラリーを0.4 Torr以下の真空中、-40℃で凍結乾燥し、孔径500μmの篩いを通過させた後、1t/cm²の圧力で直径25mm×厚さ2mmの円板状に成形し、1300℃で2時間焼成した。続いて焼成体を厚さ1mmになるまで研磨した後、Agペ*

*ーストにてその両主面に直径18mmの電極パターンをスクリーン印刷し、720℃で焼き付けた。そして、これを100℃～150℃のシリコンオイル中に浸漬し、電極間に30kV/cmの直流電圧を30分印加することによって分極し、セラミックフィルタ素子用圧電磁器とした。以上の製造工程は、後述の各々の例においても、調合段階で添加物が追加されることを除いて同様である。得られた圧電磁器についてε_r、Q_m、K_r及びT_cを測定した結果を表1に示す。

〔0012〕

〔表1〕

組成 No.	組成 [mol分率]			Q _m	K _r [%]	ε _r	T _c [℃]
	PMN	PT	PZ				
1	.500	.500	0	320	22	890	253
2	.375	.500	.125	330	15	700	283
3	.250	.500	.250	330	16	800	316
4	.125	.500	.375	320	17	900	351
5	.500	.375	.125	100	46	3200	213
6	.375	.375	.250	170	56	2000	245
7	.250	.375	.375	150	30	770	278
8	.125	.375	.500	180	24	700	313
9	.500	.250	.250	190	42	840	226
10	.375	.250	.375	200	40	640	206
11	.250	.250	.500	220	34	500	263
12	.125	.250	.625	250	19	530	293
13	.050	.450	.500	170	48	1200	366

〔注〕表中、PMN、PT及びPZは、それぞれPb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃、PbTiO₃及びPbZrO₃を表す。

表1にみられるように本発明の基本組成範囲、特にそのMPB付近の組成No. 5、6において、Q_mが小さく、K_rが高く、ε_rも高い。また、組成No. 6と組成No. 7との間でε_rが急変していることも判った。従って、この2点を結ぶ線上の組成のうち、No. 6に近い側を並列共振子用、No. 7に近い側を直列共振子用として選択すれば、Q_mをできるだけ小さく、K_rをできるだけ高く維持しながら、所望のε_rを具備する磁器が得られることが明らかである。

〔0013〕〔NiOの添加例〕上記の組成No. 6となるように秤量した原料100%に対して、純度97%のNiOを所定量添加した以外は、上記と同様の方法にてセラミックフィルタ素子用圧電磁器を製造した。このセラミックフィルタ素子用圧電磁器について、ε_r、K

r、Q_m及びキュリー点T_cを測定した結果を表2に示す。

〔0014〕また、60℃、相対湿度95%の雰囲気中でのQ_mの初期値に対する経時変化率(%)を測定した結果を表3、図2及び図3に示す。図中、「6無添加」とは、組成No. 6に何も添加していないことを現し、「6+NiO」とは、組成No. 6にNiOを添加したことを現す。尚、図2のデータを表記しなかったが、初期値に対して20%減少したところで定常状態となっていることが図2から明らかである。

〔0015〕

〔表2〕

*【表3】

NiO量 [wt%]	ϵ_r	Kr[%]	Q _m	T _c [℃]
0.2	2300	57	120	242
0.5	2600	59	100	237
1.0	2900	61	95	230
3.0	3100	56	100	221
5.0	3200	55	100	205

10

*

時間 [hr]	素子	NiO添加量[重量%]				
		0.2	0.5	1.0	3.0	5.0
初期	A	125	107	95	101	102
	B	117	107	97	95	99
114	A	-5	-4	-5	-9	-3
	B	-5	0	-5	-5	-5
280	A	-7	-4	+2	-3	-3
	B	-3	-4	+2	+5	-3
446	A	-10	+6	-2	-4	+2
	B	-7	-5	-7	+1	-4
1043	A	-4	+6	+3	+3	0
	B	-3	+5	+2	+8	+1

表2、表3、図2及び図3にみられるように、基本組成No. 6にNiOを所定量添加しただけで、Q_mを下げながら ϵ_r とKrを向上させ、更に高湿度下でのQ_mの経時変化を抑制することができた。

【0016】-実施例2-

本例は、実施例1の基本組成No. 7にNiOを添加したセラミックフィルタ素子用圧電磁器について、その諸特性を評価したものである。すなわち、前記表1及び図1の組成No. 7となるように秤量した原料100%に対して、純度97%のNiOを所定量添加した以外は、

40

実施例1と同様の方法にてセラミックフィルタ素子用圧電磁器を製造した。このセラミックフィルタ素子用圧電磁器について、 ϵ_r 、Kr、Q_m及びキュリー点T_cを測定した結果を表4に示す。

【0017】また、60℃、相対湿度95%の雰囲気中でのQ_mの初期値に対する経時変化率(%)を測定した結果を表5、図4及び図5に示す。図中、「7無添加」とは、組成No. 7に何も添加していないことを現し、「7+NiO」とは、組成No. 7にNiOを添加した

ことを現す。尚、図4のデータを表記しなかったが、初期値に対して20%減少したところで定常状態となっていることが図4から明らかである。

【0018】

【表4】

NiO量 [wt%]	ϵ_r	Kr[%]	Q _m	T _c [℃]
0.2	750	39	190	274
0.5	780	42	160	269
1.0	790	47	160	265
3.0	840	47	160	257
5.0	990	45	150	238

【表5】

時間 [hr]	素 子	N i O 添加量 [重量%]				
		0. 2	0. 5	1. 0	3. 0	5. 0
初期	A	200	160	160	170	150
	B	190	160	160	160	150
119	A	-26	-7	-6	-10	-8
	B	-23	-9	-6	-5	-5
453	A	-68	-5	-6	-3	-7
	B	-52	-3	-1	-1	-8
548	A	-74	-6	-9	-3	-7
	B	-56	-4	-3	0	-3
1046	A	-85	-11	-16	-5	-9
	B	-71	-9	-9	-5	-5

表4、表5、図4及び図5にみられるように、基本組成No. 7に対してもNiOを所定量添加しただけで、 Q_m を下げながら ϵ_r と K_r を向上させ、更に高湿度下での Q_m の経時変化を抑制することができた。

【0019】－比較例1－

本例は、実施例1の基本組成No. 6またはNo. 7に MnO_2 を添加したセラミックフィルタ素子用圧電磁器について、その諸特性を評価したものである。すなわち、前記表1及び図1の組成No. 6またはNo. 7となるように秤量した原料100%に対して、純度94%の MnO_2 を所定量添加した以外は、実施例1と同様の方法にてセラミックフィルタ素子用圧電磁器を製造した。このセラミックフィルタ素子用圧電磁器について、 ϵ_r 、 K_r 、 Q_m 及びキュリー点 T_c を測定した結果を表6（基本組成No. 6）及び表8（基本組成No. 7）に示す。

【0020】また、基本組成No. 6に MnO_2 を添加した磁器につき、60℃、相対湿度95%の雰囲気中での Q_m の初期値に対する経時変化率(%)を測定した結

果を表7及び図6に示し、基本組成No. 7に MnO_2 を添加した磁器につき、同様に測定した結果を表9及び図7に示す。図中、「6+ MnO_2 」とは、組成No. 6に MnO_2 を添加したことを現し、「7+ MnO_2 」とは、組成No. 7に MnO_2 を添加したことを現す。

【0021】

〔表6〕

MnO_2 量 [wt%]	ϵ_r	K_r [%]	Q_m	T_c [℃]
0. 2	1 8 0 0	6 1	7 5 0	2 3 7
0. 5	1 2 0 0	5 8	1 2 0 0	2 3 1
1. 0	9 2 0	5 2	1 3 0 0	2 1 8
3. 0	6 7 0	4 2	6 5 0	1 8 1

〔表7〕

時間 [hr]	素 子	MnO ₂ 添加量 [重量%]			
		0.2	0.5	1.0	3.0
初期	A	760	1300	1200	630
	B	490	1100	1400	680
117	A	-47	-33	-24	-16
	B	-13	-44	-24	-21
233	A	-61	-35	-34	-9
	B	-30	-41	-44	-17
283	A	-36	0	-18	-10
	B	+7	-11	-17	-22
470	A	-39	-17	-16	-10
	B	-9	+32	-24	-14

〔表8〕

＊〔表9〕

MnO ₂ 量 [wt%]	ϵ_r	Kr[%]	Qm	Tc[℃]
0.2	650	51	410	263
0.5	650	42	720	260
1.0	620	48	2500	242
3.0	510	41	750	207

20

＊

時間 [hr]	素 子	MnO ₂ 添加量 [重量%]			
		0.2	0.5	1.0	3.0
初期	A	180	720	1300	650
	B	420	130	2500	750
122	A	-20	-11	-1	-3
	B	-35	-9	-44	-13
472	A	-6	-2	+5	+9
	B	-19	-7	-46	-6
574	A	-11	+3	+42	+6
	B	-27	-10	-23	-15
1115	A	-12	+3	+170	+11
	B	-18	-15	+53	-14

表6～9及び図6、7にみられるように、基本組成No. 6及びNo. 7のいずれに対してMnO₂を添加しても、初期Qmがかえって大きくなるばかりか、 ϵ_r とKrの向上も認められず、更に高湿度下でのQmの経時変化

を抑制することもできなかった。

〔0022〕－比較例2－

本例は、実施例1の基本組成No. 6またはNo. 7にCoOを添加したセラミックフィルタ素子用圧電磁器に

ついて、その諸特性を評価したものである。すなわち、前記表1及び図1の組成No. 6またはNo. 7となるように秤量した原料100%に対して、純度97.8%のCoOを所定量添加した以外は、実施例1と同様の方法にてセラミックフィルタ素子用圧電磁器を製造した。このセラミックフィルタ素子用圧電磁器について、 ϵ_r 、 K_r 、 Q_m 及びキュリー点 T_c を測定した結果を表10（基本組成No. 6）及び表12（基本組成No. 13）に示す。

【0023】また、基本組成No. 6にCoOを添加した磁器につき、60℃、相対湿度95%の雰囲気中での Q_m の初期値に対する経時変化率(%)を測定した結果を表11及び図8に示し、基本組成No. 7にCoOを添加した磁器につき、同様に測定した結果を表13及び図9に示す。図中、「6+CoO」とは、組成No. 6にCoOを添加したことを現し、「7+CoO」とは、*

*組成No. 7にCoOを添加したことを現す。

【0024】

【表10】

CoO量 [wt%]	ϵ_r	K_r [%]	Q_m	T_c [℃]
0.2	1900	63	490	243
0.5	2200	62	360	239
1.0	2400	58	200	238
3.0	分極不能			231

【表11】

時間 [hr]	素子	CoO添加量[重量%]			
		0.2	0.5	1.0	3.0
初期	A	530	360	210	測定せず
	B	460	380	210	
70	A	-26	-23	-3	
	B	-37	-35	-12	
131	A	-38	-20	+12	
	B	-23	-13	+10	
378	A	-18	+8	+1	
	B	-19	-1	+1	
953	A	-5	+6	+20	
	B	+17	-1	+18	

【表12】

CoO量 [wt%]	ϵ_r	K_r [%]	Q_m	T_c [℃]
0.2	550	51	800	270
0.5	510	48	530	271
1.0	510	47	600	267
3.0	分極不能			263

【表13】

時間 [hr]	素子	C o O 添加量 [重量%]			
		0. 2	0. 5	1. 0	3. 0
初期	A	810	560	650	測 定 せ ず
	B	760	500	580	
134	A	-17	-21	-16	
	B	-3	+3	-6	
188	A	+10	-5	-10	
	B	+14	+6	+4	
380	A	-41	-16	-13	
	B	-15	-7	-8	
997	A	-84	-27	-13	
	B	-69	-26	-14	

表10～13及び図8、9にみられるように、基本組成No. 6及びNo. 7のいずれに対してC o Oを添加しても、初期Q_mがかえって大きくなるばかりか、 ϵ_r とK_rの向上も認められず、更に高湿度下でのQ_mの経時変化を抑制することもできなかった。

【0025】

【発明の効果】以上のように、この発明の圧電磁器組成物は、機械的品質係数が小さく、誘電率と電気機械結合係数が高いので、これをセラミックフィルタ素子に適用すれば、位相歪が小さく、群遅延時間特性に優れたものとなり、しかも耐湿性が著しく改善されているので、長期間その特性を維持することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の圧電磁器組成物の基本組成物の範囲を示す3成分系組成図である。

【図2】基本組成物No. 6のみからなる圧電磁器組成物のQ_mの高湿度下における経時変化を示すグラフである。

【図3】基本組成物No. 6にNiOを添加した圧電磁器組成物のQ_mの高湿度下における経時変化を示すグラフである。

【図4】基本組成物No. 7のみからなる圧電磁器組成物のQ_mの高湿度下における経時変化を示すグラフである。

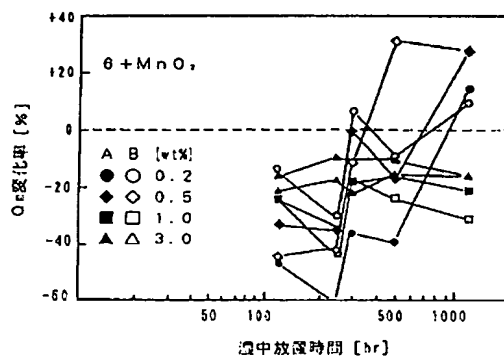
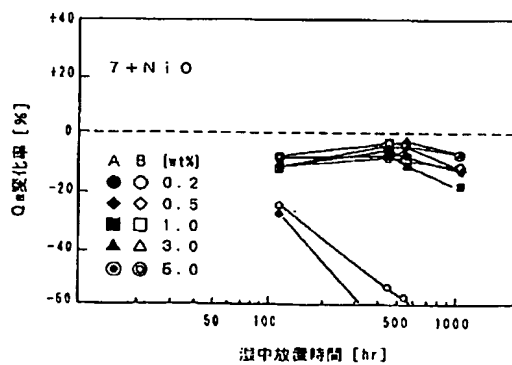
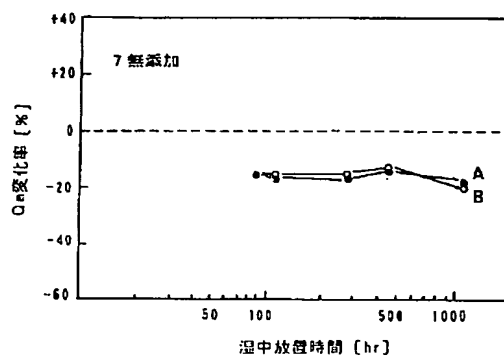
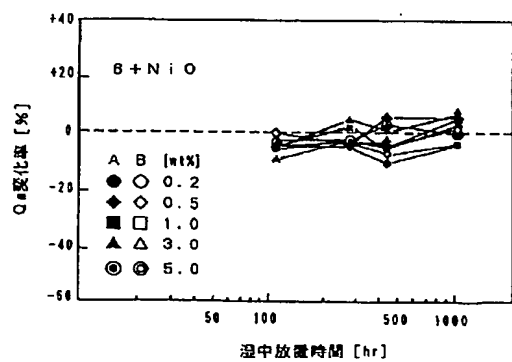
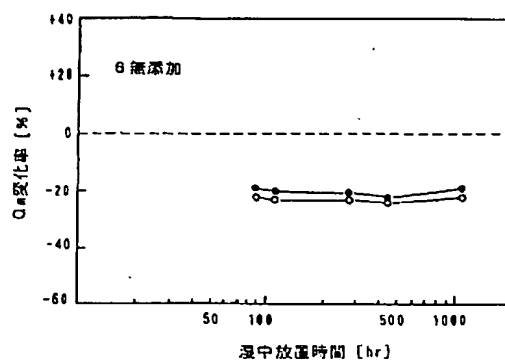
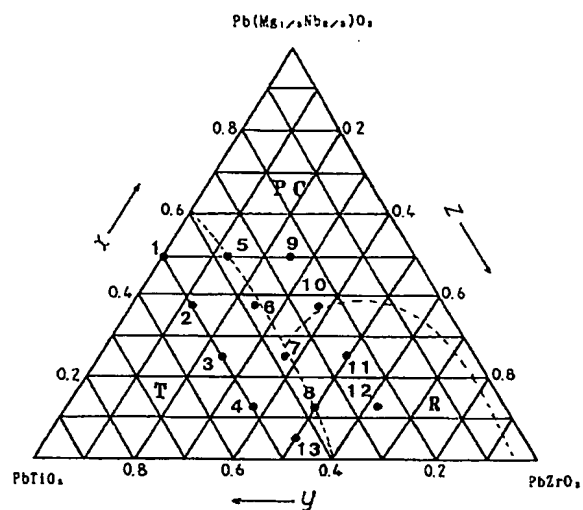
【図5】基本組成物No. 7にNiOを添加した圧電磁器組成物のQ_mの高湿度下における経時変化を示すグラフである。

【図6】基本組成物No. 6にMnO₂を添加した圧電磁器組成物のQ_mの高湿度下における経時変化を示すグラフである。

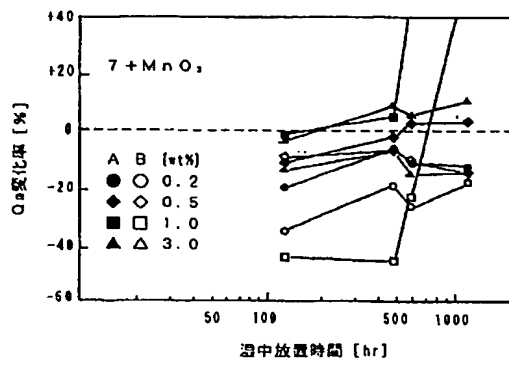
【図7】基本組成物No. 7にMnO₂を添加した圧電磁器組成物のQ_mの高湿度下における経時変化を示すグラフである。

【図8】基本組成物No. 6にC o Oを添加した圧電磁器組成物のQ_mの高湿度下における経時変化を示すグラフである。

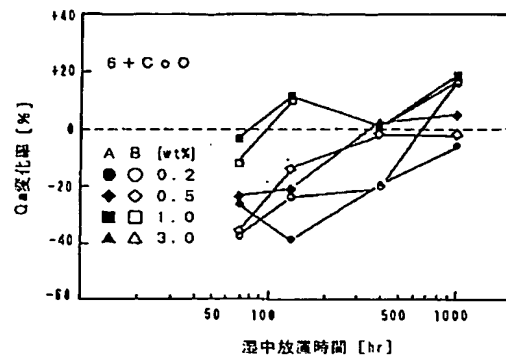
【図9】基本組成物No. 7にC o Oを添加した圧電磁器組成物のQ_mの高湿度下における経時変化を示すグラフである。



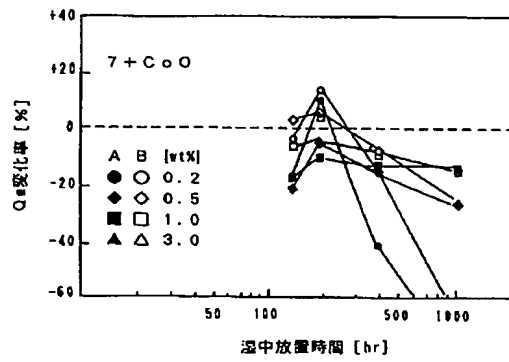
【図7】



【図8】



【図9】



JAPANESE

[JP,07-315926,A]

CLAIMS DETAILED DESCRIPTION TECHNICAL FIELD PRIOR ART EFFECT OF THE
INVENTION TECHNICAL PROBLEM MEANS OPERATION EXAMPLE DESCRIPTION OF
DRAWINGS DRAWINGS

[Translation done.]

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The piezoelectric-ceramics constituent for ceramic filter components excellent in the moisture resistance characterized by carrying out content of the NiO 5 or less (however, 0 being removed) % of the weight to the basic constituent with which a general formula is shown by $x\text{Pb}(\text{Mg}^{1/3}\text{Nb}^{2/3})\text{O}_3\text{-yPbTiO}_3\text{-zPbZrO}_3$, and consists of $0.05 \leq x \leq 0.50$, $0.25 \leq y \leq 0.50$, and $0 \leq z \leq 0.625$. However, x, y and z are numbers which satisfy $x+y+z=1$ among a general formula.

[Claim 2] The piezoelectric-ceramics constituent for ceramic filter components excellent in the moisture resistance according to claim 1 whose filter is a ladder filter.

[Claim 3] The piezoelectric-ceramics constituent for ceramic filter components which is on the phase transition boundary line inserted by $x=0.375$, $y=0.375$, the first presentation that consists of $z=0.250$, and the second presentation which consists of $x=0.250$, $y=0.375$, and $z=0.375$, and was excellent in the moisture resistance according to claim 2 which makes other constituents near a parallel resonance child and the second presentation a series resonance child for the constituent near the first presentation.

[Translation done.]

JAPANESE [JP,07-315926,A]

CLAIMS DETAILED DESCRIPTION TECHNICAL FIELD PRIOR ART EFFECT OF THE
INVENTION TECHNICAL PROBLEM MEANS OPERATION EXAMPLE DESCRIPTION OF
DRAWINGS DRAWINGS

[Translation done.]

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the piezoelectric-ceramics constituent for ceramic filter components excellent in moisture resistance. This piezoelectric-ceramics constituent may be used like the super-thin filter for cellular, and the thin filter for pagers suitable for the ladder filter whose intermediate frequency is 455kHz.

[0002]

[Description of the Prior Art] What has high [as much as possible] dielectric constant ϵ_r and the direction electromechanical coupling coefficient K_r of a path and still as small [phase distortion is small, and] as this kind of a piezoelectric-ceramics constituent the mechanical quality factor Q_m to an anti-humidity load test and its rate of change as possible is desired. Titanic-acid lead zirconate $\text{Pb}(\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x})\text{O}_3$ which has the presentation near the phase transition boundary line (MPB) in order to attain some of these requests (it is hereafter written as PZT.) However, it is $x=0.4-0.6$. It considers as a basic presentation and the proposal which is going to tune each property finely with various additives is made.

[0003] For example, the piezoelectric-ceramics constituent for ceramic filter components which raised moisture resistance is indicated by JP,5-9072,A by considering as many PZT constituents of Pb_5CrO_8 among [$\text{CrO}_5 / \text{Pb}_2$] the resultants of chrome oxide and lead oxide. Moreover, the piezoelectric-ceramics constituent for ceramic filter components made small is indicated [rate / of degradation / of K_r in a large elevated temperature] by JP,5-148016,A in K_r by permuting some Pb atoms of PZT by Ba etc., considering the field by the side of a tetragonal-system ferroelectric phase as a basic presentation, and carrying out minute amount addition of the hard-ized agents, such as software-ized agents, such as Sb, and Co, rather than MPB, at this.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, as for the thing given in JP,5-9072,A, the examination about K_r is not made. Moreover, as for the thing given in JP,5-148016,A, a damp-proof examination is not made. Furthermore, since all are considering PZT as the basic presentation, PZT is not exceeded about a piezo-electric property.

[0005] The purpose of this invention is to offer the piezoelectric-ceramics [with high and K_r] constituent for ceramic filter components with Q_m small also under high humidity on the basis of a different presentation from PZT.

[0006]

[Means for Solving the Problem] In order to attain that purpose, it is characterized by the piezoelectric-ceramics constituent for ceramic filter components of this invention carrying out content of the NiO 5 or less (however, 0 being removed) % of the weight to the basic constituent which a general formula is shown by $x\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - y\text{PbTiO}_3 - z\text{PbZrO}_3$, and consists of $0.05 \leq x \leq 0.50$, $0.25 \leq y \leq 0.50$, and $0 \leq z \leq 0.625$. However, x, and y and z are numbers which satisfy $x+y+z=1$ among a general formula.

[0007]

[Function] The above-mentioned basic constituent has low Q_m , and its K_r is high. And since ϵ_{r} changes on MPB, suitable ϵ_{r} can be chosen by changing a basic presentation according to the applications, such as an object for juxtaposition, and an object for serials, for example in a ladder filter. And if specified quantity addition of the NiO is carried out at this basic constituent, K_r can be raised as ϵ_{r} , lowering Q_m and the resistance to humidity of Q_m can also be raised further. In addition, the reason which limited x , and y and z to the above-mentioned specific range, respectively is as follows among the general formula of this invention.

[0008] That is, high T_c will not be obtained if a degree of sintering is bad if x does not fulfill 0.05, and 0.50 is exceeded. Moreover, unless y fulfills 0.25, high T_c is not obtained, and if 0.50 is exceeded, ϵ_{r} [high] and high K_r will not be obtained. Although zero of z are also still more satisfactory practically, high T_c will not be obtained if 0.625 is exceeded. Furthermore, since T_c fell as the addition increased, NiO added to these basic presentation was taken as to a maximum of 5 % of the weight.

[0009]

[Example]

- The example of an example 1-book illustrates the addition effectiveness of the manufacture approach of the piezoelectric-ceramics constituent this invention, and NiO while deciding the range of a basic presentation.

[0010] Lead oxide PbO of decision of a basic presentation, and the 99.3% of the [manufacture approach] purity, the magnesium oxide MgO of 99.4% of purity, Niobium oxide Nb₂O₅ of 99.5% of purity, titanium oxide TiO₂ of 98.5% of purity, and the zirconium dioxide ZrO₂ of 99.0% of purity are prepared, respectively at a preparation rate corresponding to the presentation of presentation No.1-13 shown in Table 1 and drawing 1 . After carrying out dry-blending grinding in the vibration mill with the alumina ball and carrying out temporary quenching of the mixture at 850 degrees C for 2 hours, the slurry was obtained by carrying out wet blending by 90rpm with ion exchange water besides an alumina ball, an organic binder, etc. with a pot rotating machine for 23 hours. In addition, a strong dielectric tetragonal phase (ferroelectric tetragonal) and R of T are the elision marks of strong dielectric rhombohedral (ferroelectric rhombohedral) one and a pseudo-cubic [PC / dielectricity / strong] (ferroelectric pseudocubic) among drawing 1 .

[0011] After freeze-drying the slurry at -40 degrees C among the vacuum of 0.4 or less Torrs and passing the sieve of 500 micrometers of apertures, it fabricated by the pressure of 1 t/cm² to disc-like [with a diameter / of 25mm / x thickness of 2mm], and calcinated at 1300 degrees C for 2 hours. Then, after grinding a baking object until it became 1mm in thickness, the electrode pattern with a diameter of 18mm was screen-stenciled to both the principal plane with Ag paste, and it was able to be burned at 720 degrees C. And this was immersed into the 100 degrees C - 150 degrees C silicone oil, and it polarized by impressing the direct current voltage of 30 kV/cm to inter-electrode for 30 minutes, and considered as the piezoelectric ceramics for ceramic filter components. The above production process is the same except for an additive being added in a preparation phase also in each below-mentioned example. The result of having measured ϵ_{r} , and Q_m , K_r and T_c about the obtained piezoelectric ceramics is shown in Table 1.

[0012]

[Table 1]

組成 No.	組成 [mol分率]			Q _m	K _r [%]	ε _r	T _c [℃]
	PMN	PT	PZ				
1	.500	.500	0	3 2 0	2 2	8 9 0	2 5 3
2	.375	.500	.125	3 3 0	1 5	7 0 0	2 8 3
3	.250	.500	.250	3 3 0	1 6	8 0 0	3 1 6
4	.125	.500	.375	3 2 0	1 7	9 0 0	3 5 1
5	.500	.375	.125	1 0 0	4 6	3 2 0 0	2 1 9
6	.375	.375	.250	1 7 0	5 6	2 0 0 0	2 4 5
7	.250	.375	.375	1 5 0	3 0	7 7 0	2 7 8
8	.125	.375	.500	1 8 0	2 4	7 0 0	3 1 3
9	.500	.250	.250	1 9 0	4 2	8 4 0	2 2 6
1 0	.375	.250	.375	2 0 0	4 0	6 4 0	2 0 6
1 1	.250	.250	.500	2 2 0	3 4	5 0 0	2 6 8
1 2	.125	.250	.625	2 5 0	1 9	5 3 0	2 9 3
1 3	.050	.450	.500	1 7 0	4 8	1 2 0 0	3 6 6

[注] 表中、PMN、PT及びPZは、それぞれ $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 、 $PbTiO_3$ 及び $PbZrO_3$ を表す。

it sees in Table 1 -- as -- the basic presentation range of this invention -- especially -- presentation No. near [the] MPB -- in 5 and 6, Q_m is small, K_r is high and ε_r is also high. Moreover, it also turned out that ε_r has changed suddenly between presentation No.6 and presentation No.7. Therefore, if the side near the object for parallel resonance children and No.7 is chosen for the side near No.6 among the presentations on the line which connects these two points as an object for series resonance children, it is small as much as possible in Q_m, and it is clear [maintaining K_r as highly as possible] that the porcelain possessing desired ε_r is obtained.

[0013] The piezoelectric ceramics for ceramic filter components were manufactured by the same approach as the above to 100% of raw materials which carried out weighing capacity so that it might be set to presentation No.6 of the [example of addition of NiO] above except having carried out specified quantity addition of the NiO of 97% of purity. About these piezoelectric ceramics for ceramic filter components, the result of having measured ε_r, K_r and Q_m, and Curie point T_c is shown in Table 2.

[0014] Moreover, the result of having measured the rate of aging to the initial value of Q_m in the inside of 60 degrees C and the ambient atmosphere of 95% of relative humidity (%) is shown in Table 3, drawing 2 , and drawing 3 . Among drawing, it means that nothing has added to presentation No.6, and expresses having added NiO to presentation No.6 as "6 Additive-free" with "6+NiO." In addition, although the data of drawing 2 were not written, it is clear from drawing 2 that it is a steady state in the place which decreased in number 20% to initial value.

[0015]

[Table 2]

NiO量 [wt%]	ϵ_r	Kr[%]	Q _m	T _c [℃]
0. 2	2 3 0 0	5 7	1 2 0	2 4 2
0. 5	2 6 0 0	5 9	1 0 0	2 3 7
1. 0	2 9 0 0	6 1	9 5	2 3 0
3. 0	3 1 0 0	5 6	1 0 0	2 2 1
5. 0	3 2 0 0	5 5	1 0 0	2 0 5

[Table 3]

時間 [hr]	素 子	NiO添加量 [重量%]				
		0. 2	0. 5	1. 0	3. 0	5. 0
初期	A	125	107	95	101	102
	B	117	107	97	95	99
114	A	-5	-4	-5	-9	-3
	B	-5	0	-5	-5	-5
280	A	-7	-4	+2	-3	-3
	B	-3	-4	+2	+5	-3
446	A	-10	+6	-2	-4	+2
	B	-7	-5	-7	+1	-4
1043	A	-4	+6	+3	+3	0
	B	-3	+5	+2	+8	+1

Only by carrying out specified quantity addition of the NiO basic presentation No.6, Kr was able to be raised as ϵ_{r} , lowering Q_m and aging of Q_m under high humidity was able to be further controlled so that Table 2, Table 3, [drawing 2](#), and [drawing 3](#) might see.

[0016] - The example of an example 2-book evaluates many of the properties about the piezoelectric ceramics for ceramic filter components which added NiO to basic presentation No.7 of an example 1. That is, the piezoelectric ceramics for ceramic filter components were manufactured by the same approach as an example 1 to 100% of raw materials which carried out weighing capacity so that it might be set to presentation No.7 of said table 1 and [drawing 1](#) except having carried out specified quantity addition of the NiO of 97% of purity. About these piezoelectric ceramics for ceramic filter components, the result of having measured ϵ_{r} , Kr and Q_m, and Curie point T_c is shown in Table 4.

[0017] Moreover, the result of having measured the rate of aging to the initial value of Q_m in the inside of 60 degrees C and the ambient atmosphere of 95% of relative humidity (%) is shown in Table 5, [drawing 4](#), and [drawing 5](#). Among [drawing 4](#), it means that nothing has added to presentation No.7, and expresses having added NiO to presentation No.7 as "7 Additive-free" with "7+NiO." In addition, although the data of [drawing 4](#) were not written, it is clear from [drawing 4](#) that it is a steady state in the place which decreased in number 20% to initial value.

[0018]

[Table 4]

NiO量 [wt%]	ϵ_r	Kr[%]	Q _m	T _c [℃]
0. 2	7 5 0	3 9	1 9 0	2 7 4
0. 5	7 8 0	4 2	1 6 0	2 6 9
1. 0	7 9 0	4 7	1 6 0	2 6 5
3. 0	8 4 0	4 7	1 6 0	2 5 7
5. 0	9 9 0	4 5	1 5 0	2 3 8

[Table 5]

時間 [hr]	素 子	NiO添加量 [重量%]				
		0. 2	0. 5	1. 0	3. 0	5. 0
初期	A	200	160	160	170	150
	B	190	160	160	160	150
119	A	-26	-7	-6	-10	-8
	B	-23	-9	-6	-5	-5
453	A	-68	-5	-6	-3	-7
	B	-52	-3	-1	-1	-8
548	A	-74	-6	-9	-3	-7
	B	-56	-4	-3	0	-3
1046	A	-85	-11	-16	-5	-9
	B	-71	-9	-9	-5	-5

Only by carrying out specified quantity addition of the NiO also to basic presentation No.7, Kr was able to be raised as epsilon_r, lowering Q_m and aging of Q_m under high humidity was able to be further controlled so that Table 4, Table 5, [drawing 4](#) , and [drawing 5](#) might see.

[0019] - The example of an example of comparison 1-book evaluates many of the properties about the piezoelectric ceramics for ceramic filter components which added MnO₂ to basic presentation No.6 of an example 1, or No.7. That is, the piezoelectric ceramics for ceramic filter components were manufactured by the same approach as an example 1 to 100% of raw materials which carried out weighing capacity so that it might be set to presentation No.6 of said table 1 and [drawing 1](#) , or No.7 except having carried out specified quantity addition of MnO₂ of 94% of purity. About these piezoelectric ceramics for ceramic filter components, the result of having measured epsilon_r, Kr and Q_m, and Curie point T_c is shown in Table 6 (basic presentation No.6) and 8 (basic presentation No.7). [0020] Moreover, the result of having measured the rate of aging to the initial value of Q_m in the inside of 60 degrees C and the ambient atmosphere of 95% of relative humidity (%) is shown in Table 7 and [drawing 6](#) about the porcelain which added MnO₂ to basic presentation No.6, and the result measured similarly is shown in Table 9 and [drawing 7](#) about the porcelain which added MnO₂ to basic presentation No.7. Among drawing, it means having added MnO₂ to presentation No.6, and expresses

having added MnO₂ to presentation No.7 as "6+MnO₂" with "7+MnO₂."
[0021]

[Table 6]

MnO ₂ 量 [wt%]	s r	K r[%]	Q _m	T _c [°C]
0. 2	1 8 0 0	6 1	7 5 0	2 3 7
0. 5	1 2 0 0	5 8	1 2 0 0	2 3 1
1. 0	9 2 0	5 2	1 3 0 0	2 1 8
3. 0	6 7 0	4 2	6 5 0	1 8 1

[Table 7]

時間 [hr]	素 子	M n O ₂ 添加量 [重量%]			
		0. 2	0. 5	1. 0	3. 0
初期	A	760	1300	1200	630
	B	490	1100	1400	680
117	A	-47	-33	-24	-16
	B	-13	-44	-24	-21
233	A	-61	-35	-34	-9
	B	-30	-41	-44	-17
283	A	-36	0	-18	-10
	B	+7	-11	-17	-22
470	A	-39	-17	-16	-10
	B	-9	+32	-24	-14

[Table 8]

MnO ₂ 量 [wt%]	s r	K r[%]	Q _m	T _c [°C]
0. 2	6 5 0	5 1	4 1 0	2 6 3
0. 5	5 5 0	4 2	7 2 0	2 6 0
1. 0	5 2 0	4 8	2 5 0 0	2 4 2
3. 0	5 1 0	4 1	7 5 0	2 0 7

[Table 9]

時間 [hr]	素 子	MnO ₂ 添加量 [重量%]			
		0. 2	0. 5	1. 0	3. 0
初期	A	180	720	1300	650
	B	420	130	2500	750
122	A	-20	-11	-1	-3
	B	-35	-9	-44	-13
472	A	-6	-2	+5	+9
	B	-19	-7	-46	-8
574	A	-11	+3	+42	+6
	B	-27	-10	-23	-15
1115	A	-12	+3	+170	+11
	B	-18	-15	+53	-14

As seen in Tables 6-9 and drawing 6 , and 7, even if it added MnO₂ to any of basic presentation No.6 and No.7, improvement in Kr was not accepted to be about [becoming rather large] and epsilon_r, either, and Q_m was not able to control aging of Q_m under high humidity further the first stage, either.

[0022] - The example of an example of comparison 2-book evaluates many of the properties about the piezoelectric ceramics for ceramic filter components which added CoO to basic presentation No.6 of an example 1, or No.7. That is, the piezoelectric ceramics for ceramic filter components were manufactured by the same approach as an example 1 to 100% of raw materials which carried out weighing capacity so that it might be set to presentation No.6 of said table 1 and drawing 1 , or No.7 except having carried out specified quantity addition of the CoO of 97.8% of purity. About these piezoelectric ceramics for ceramic filter components, the result of having measured epsilon_r, Kr and Q_m, and Curie point T_c is shown in Table 10 (basic presentation No.6) and 12 (basic presentation No.13).

[0023] Moreover, the result of having measured the rate of aging to the initial value of Q_m in the inside of 60 degrees C and the ambient atmosphere of 95% of relative humidity (%) is shown in Table 11 and drawing 8 about the porcelain which added CoO to basic presentation No.6, and the result measured similarly is shown in Table 13 and drawing 9 about the porcelain which added CoO to basic presentation No.7. Among drawing, it means having added CoO to presentation No.6, and expresses having added CoO to presentation No.7 as "6+CoO" with "7+CoO."

[0024]

[Table 10]

CoO量 [wt%]	ϵ_r	Kr[%]	Q _m	T _c [℃]
0. 2	1 9 0 0	6 3	4 9 0	2 4 3
0. 5	2 2 0 0	6 2	3 6 0	2 3 9
1. 0	2 4 0 0	5 8	2 0 0	2 3 8
3. 0	分 極 不 能			2 3 1

[Table 11]

時間 [hr]	素 子	C o O 添加量 [重量%]			
		0. 2	0. 5	1. 0	3. 0
初期	A	530	360	210	測 定 せ ず
	B	460	360	210	
70	A	-26	-23	-3	
	B	-37	-35	-12	
131	A	-38	-20	+12	
	B	-29	-13	+10	
378	A	-18	+3	+1	
	B	-19	-1	+1	
953	A	-5	+6	+20	
	B	+17	-1	+18	

[Table 12]

CoO量 [wt%]	s r	K r[%]	Q _m	T c[℃]
0. 2	5 5 0	5 1	8 0 0	2 7 0
0. 5	5 1 0	4 8	5 3 0	2 7 1
1. 0	5 1 0	4 7	6 0 0	2 6 7
3. 0	分 極 不 能			2 6 3

[Table 13]

時間 [hr]	素 子	C o O 添加量 [重量%]			
		0. 2	0. 5	1. 0	3. 0
初期	A	810	560	650	測 定 せ ず
	B	760	500	580	
134	A	-17	-21	-16	
	B	-3	+3	-6	
188	A	+10	-5	-10	
	B	+14	+6	+4	
380	A	-41	-16	-13	
	B	-15	-7	-8	
997	A	-84	-27	-13	
	B	-69	-26	-14	

As seen in Tables 10-13 and drawing 8 , and 9, even if it added CoO to any of basic presentation No.6 and No.7, improvement in K_r was not accepted to be about [becoming rather large] and ϵ_{r} , either, and Q_m was not able to control aging of Q_m under high humidity further the first stage, either. [0025]

[Effect of the Invention] As mentioned above, since the piezoelectric-ceramics constituent of this invention has a small mechanical quality factor, phase distortion is small if this is applied to a ceramic filter component, since a dielectric constant and the electromechanical coupling coefficient are high, and it becomes the thing excellent in the group delay property and moisture resistance is moreover improved remarkably, that property is maintainable for a long period of time.

[Translation done.]

JAPANESE

[JP,07-315926,A]

CLAIMS DETAILED DESCRIPTION TECHNICAL FIELD PRIOR ART EFFECT OF THE
INVENTION TECHNICAL PROBLEM MEANS OPERATION EXAMPLE DESCRIPTION OF
DRAWINGS DRAWINGS

[Translation done.]

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is 3 component system composition diagram showing the range of the basic constituent of the piezoelectric-ceramics constituent of this invention.

[Drawing 2] It is the graph which shows aging under the high humidity of Qm of the piezoelectric-ceramics constituent which consists only of basic constituent No.6.

[Drawing 3] It is the graph which shows aging under the high humidity of Qm of the piezoelectric-ceramics constituent which added NiO to basic constituent No.6.

[Drawing 4] It is the graph which shows aging under the high humidity of Qm of the piezoelectric-ceramics constituent which consists only of basic constituent No.7.

[Drawing 5] It is the graph which shows aging under the high humidity of Qm of the piezoelectric-ceramics constituent which added NiO to basic constituent No.7.

[Drawing 6] It is the graph which shows aging under the high humidity of Qm of the piezoelectric-ceramics constituent which added MnO₂ to basic constituent No.6.

[Drawing 7] It is the graph which shows aging under the high humidity of Qm of the piezoelectric-ceramics constituent which added MnO₂ to basic constituent No.7.

[Drawing 8] It is the graph which shows aging under the high humidity of Qm of the piezoelectric-ceramics constituent which added CoO to basic constituent No.6.

[Drawing 9] It is the graph which shows aging under the high humidity of Qm of the piezoelectric-ceramics constituent which added CoO to basic constituent No.7.

[Translation done.]